

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-021887

(43)Date of publication of application : 23.01.1998

(51)Int.Cl. H01M 2/02

(21)Application number : 08-186988

(71)Applicant : NIPPON POLYURETHANE IND CO
LTD

(22)Date of filing : 28.06.1996

(72)Inventor : KATO ATSUSHI
TSUNODA SHOHEI
KONISHI SHIN

(54) INSULATION BATTERY CASING CAN AND BATTERY USING THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To manufacture a battery exterior package can insulated from the outside by forming a polyurethane-based resin coat in which active hydrogen compound and a polyisocyanate curing agent are reacted with each other in the inner and outer faces of the battery exterior package can made of conductive metal under specific conditions.

SOLUTION: A polyurethane-based resin coat obtained by mixing and reacting active hydrogen compound containing a long-chain polyol and polyisocyanate curing agent of 2 or more in the number of average functional groups on the inner and outer faces of a battery exterior package can made of conductive metal (stainless plate or the like) so that molar ratio between the former, active hydrogen group and the latter, isocyanate group is OH/NCO=1.00/0.50 to 1.00/1.50. Silane coupling agent of 0.05 to 10.00wt.% or the like may be added to a solidified component of 100wt.% of polyurethane-base resin formed as required. Thus, a metal exterior package can insulated from the outside to be employed for a battery with its high performance (in particular, secondary battery) and less consumption due to self discharge is obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 04.10.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 14.10.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-21887

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月23日

(51) Int.Cl.⁶

H 0 1 M 2/02

識別記号

庁内整理番号

F I

H 0 1 M 2/02

技術表示箇所

F

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平8-186988

(22) 出願日 平成8年(1996) 6月28日

(71) 出願人 000230135

日本ポリウレタン工業株式会社
東京都港区虎ノ門1丁目2番8号

(72) 発明者 加藤 篤

神奈川県横浜市戸塚区上倉田町243

(72) 発明者 角田 正平

神奈川県横浜市保土ケ谷区狩場町422-14

(72) 発明者 小西 伸

神奈川県藤沢市遠藤1893-8

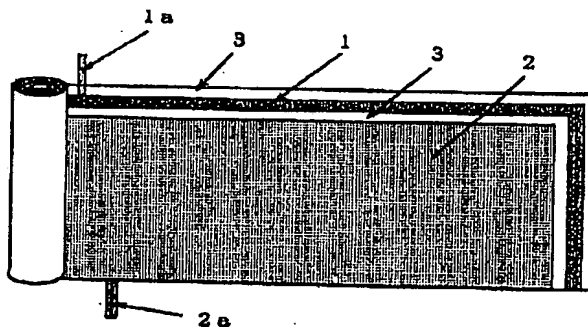
(74) 代理人 弁理士 関▲崎▼ 秀雄

(54) 【発明の名称】 絶縁性電池外装缶、及びこれを用いた電池

(57) 【要約】

【課題】 電気自動車用や一般家庭用などのより大きな電力を必要とする用途に使用される、自己放電による消耗の少ない高性能の電池、特に二次電池、及びそれに用いる外部と絶縁した金属外装缶を提供する。

【解決手段】 導電性金属からなる電池外装缶の内面及び/又は外面に、場合によりカップリング剤の存在下で、長鎖ポリオールを含有する活性水素化合物と平均官能基数2以上のポリイソシアネート硬化剤とを反応させてポリウレタン系樹脂被覆を設けた絶縁性の電池外装缶、及びこれを用いた電池である。



(2)

特開平10-21887

【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性金属からなる電池外装缶の内面及び／又は外面に、長鎖ポリオールを含有する活性水素化合物と平均官能基数2以上のポリイソシアネート硬化剤とを反応させてポリウレタン系樹脂被覆を設けてなること、を特徴とする絶縁性の電池外装缶。

【請求項2】 導電性金属からなる電池外装缶の内面及び／又は外面に、カップリング剤の存在下で長鎖ポリオールを含有する活性水素化合物と平均官能基数2以上のポリイソシアネート硬化剤とを反応させてポリウレタン系樹脂被覆を設けてなること、を特徴とする絶縁性の電池外装缶。

【請求項3】 電池要素を絶縁性の金属外装缶内に収容してなる電池において、

前記絶縁性の金属外装缶が、導電性金属外装缶の内面及び／又は外面に、長鎖ポリオールを含有する活性水素化合物と平均官能基数2以上のポリイソシアネート硬化剤とを反応させて、ポリウレタン系樹脂被覆を設けた絶縁性の金属外装缶であること、を特徴とする前記電池。

【請求項4】 電池要素を絶縁性の金属外装缶内に収容してなる電池において、

前記絶縁性の金属外装缶が、導電性金属外装缶の内面及び／又は外面に、カップリング剤の存在下で長鎖ポリオールを含有する活性水素化合物と平均官能基数2以上のポリイソシアネート硬化剤とを反応させて、ポリウレタン系樹脂被覆を設けた絶縁性の金属外装缶であること、を特徴とする前記電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、家電分野やエレクトロニクス分野などで使用されるニッカド電池、ニッケル水素電池、リチウムイオン電池などの二次電池を含む各種電池に用いられ、より高電力を得るため大型の電池において電池の消耗を有効に防ぐ技術に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、パソコン、携帯電話、ビデオカメラなどの普及に伴い、高容量で充電により何回も利用できる二次電池の需要が高まっている。また、二次電池のうちリチウムイオン電池などは、小型で高容量であるため、従来では考えられなかった家庭用電源や電気自動車用電源などの分野への展開も図られている。

【0003】従来の二次電池は、例えば、正極と負極とがセパレータを挟んで一つの単位セル（電池）を作り、これを用途に合わせ必要な数だけ組み合わせて1体の電池としている。しかしながら、電池として、大きな電力を蓄えて自動車の動力などに利用する為には、体積効率をよくする意味で、単位セルの大きさをより大きくする必要がある。この場合、使用していない時には、自己放電による電池の消耗をできるだけ少なくする必要がある。

【0004】小型の単位セルの外装缶は、例えば、ステンレスにニッケルやコバルト等のメッキが施されたものであるため導電性であり、単位セルの外装缶側面がそのまま負極として利用されているものもある。しかしながら、この場合、単位セルを大型化すると、負極の表面積が大きくなり過ぎ、自己放電による電池の消耗も起こりやすくなるという問題が生ずる。このため、単位セルを大型化するためには、外装缶に絶縁を施し、負極はリード線等により取り出す技術が必須となっていた。

【0005】更に、リチウム二次電池では、ジエチルカーボネート（以下DECと略称する）やプロピレンカーボネートなどの極性の強い有機溶媒に電解質を溶解させた電解液を封入してあることから、電解液と直接触れ合う外装缶の内面に絶縁を施そうとする場合には、高度の耐溶剤性と絶縁性を兼ね備えていなければならない。

【0006】電池の保存性を高める方法として、特開昭53-51443号公報には、ポリビニルアルコール系フィルムにポリウレタン樹脂層及びポリ塩化ビニル樹脂層を形成した被覆フィルムにより素電池を包被する方法が開示されている。また、特開昭59-215655号公報や特開昭62-211854号公報には、ボタン型リチウム電池のパッキングとしてポリウレタン樹脂を使用することにより、水分の進入を防ぎ、保存性を高める方法も開示されている。

【0007】しかしながら、いずれも電解液に対する耐溶剤性が十分でなく、また充電時に体積が膨張する現象等により長期間の絶縁性を保つことができなかった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、電気自動車用や一般家庭用などのより大きな電力を必要とする用途に使用される、自己放電による消耗の少ない高性能の電池、特に二次電池、及びそれに用いる外部と絶縁した金属外装缶を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者は、鋭意検討した結果、長鎖ポリオールを含有する活性水素化合物と分子内に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネートとを反応させて形成されるポリウレタン系樹脂被覆で電池の金属外装缶を絶縁することにより前記目的を達成しうることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】すなわち本発明は、導電性金属からなる電池外装缶の内面及び／又は外面に、長鎖ポリオールを含有する活性水素化合物と平均官能基数2以上のポリイソシアネート硬化剤とを反応させてポリウレタン系樹脂被覆を設けてなること、を特徴とする絶縁性の電池外装缶である。

【0011】本発明は、導電性金属からなる電池外装缶の内面及び／又は外面に、カップリング剤の存在下で長鎖ポリオールを含有する活性水素化合物と平均官能基数

(3)

特開平10-21887

2以上のポリイソシアネート硬化剤とを反応させてポリウレタン系樹脂被覆を設けてなること、を特徴とする絶縁性の電池外装缶である。

【0012】本発明は、電池要素を絶縁性の金属外装缶内に収容してなる電池において、前記絶縁性の金属外装缶が、導電性金属外装缶の内面及び／又は外面に、長鎖ポリオールを含有する活性水素化合物と平均官能基数2以上のポリイソシアネート硬化剤とを反応させて、ポリウレタン系樹脂被覆を設けた絶縁性の金属外装缶であること、を特徴とする前記電池である。

【0013】更に本発明は、電池要素を絶縁性の金属外装缶内に収容してなる電池において、前記絶縁性の金属外装缶が、導電性金属外装缶の内面及び／又は外面に、カップリング剤の存在下で長鎖ポリオールを含有する活性水素化合物と平均官能基数2以上のポリイソシアネート硬化剤とを反応させて、ポリウレタン系樹脂被覆を設けた絶縁性の金属外装缶であること、を特徴とする前記電池である。

【0014】

【発明の実施の形態】まず、本発明において使用される活性水素化合物について説明する。この活性水素化合物は、長鎖ポリオールをその一部又は全部として含有する。このような長鎖ポリオールとしては、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリエーテルエステルポリオール、ポリカーボネートポリオールなどが挙げられ、これらは単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

【0015】このポリエステルポリオールとしては、公知のコハク酸、アジピン酸(以下AAと略称する)、セバシン酸、アゼライン酸、テレフタル酸、イソフタル酸(以下IPと略称する)、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸等のジカルボン酸、酸エステル、又は酸無水物等の1種以上と、エチレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,4-ブチレングリコール(以下BGと略称する)、1,5-ペンタングリコール、1,6-ヘキサングリコール、3-メチル-1,5-ペンタングリコール、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、1,8-オクタングリコール、1,9-ノナンジオール、ジエチレングリコール、シクロヘキサン-1,4-ジオール、シクロヘキサン-1,4-ジメタノール、ダイマー酸ジオール、トリメチロールプロパン(以下TMPと略称する)、グリセリン、ヘキサントリオール等のグリコール、トリオール等の1種以上との脱水縮合反応で得られるものが挙げられる。さらに、ε-カプロラクトン、アルキル置換ε-カプロラクトン、δ-バレロラクトン、アルキル置換δ-バレロラクトン等の環状エステル(すなわちラクトン)モノマーの開環重合により得られるラクトン系ポリエステルポリオール等がある。

【0016】ポリエーテルポリオールとしては、例えば、ポリエチレングリコール(以下PEGと略称する)、ポリプロピレンエーテルポリオール、ポリテトラメチレンエーテルポリオール等が挙げられる。ポリエーテルエステルポリオールとしては、前記のポリエーテルポリオールと前記のジカルボン酸等とから製造されるコポリオール、ポリエステルポリオールにエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等を付加させて製造されるコポリオール等が挙げられる。

【0017】ポリカーボネートポリオールとしては、例えば、ヘキサングリコール、3-メチル-1,5-ペンタングリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール等とDEC、ジフェニルカーボネート等との反応から得られるものであり、具体的な商品としては、日本ポリウレタン工業(株)製のニッポラン980、ニッポラン981等が挙げられる。

【0018】また、前記の長鎖ポリオールには、尿素樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリビニルアルコール等、公知の活性水素基を1個以上含有するものであれば、適量を混合して使用することができ、又これらのうち水酸基を2個以上含有するものは長鎖ポリオール自体として使用することもできる。活性水素化合物は、樹脂被覆の形成が簡易でその接着性などが優れている、長鎖ポリオール、特に長鎖ジオールのみからなるものが好ましい。

【0019】また、本発明において長鎖ポリオールに併用することのできる活性水素化合物として、前記ポリエステルポリオールの原料として挙げた低分子ポリオール、すなわち、エチレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,2-プロピレングリコール、BG、1,5-ペンタングリコール、1,6-ヘキサングリコール、3-メチル-1,5-ペンタングリコール、ネオペンチルグリコール、1,8-オクタングリコール、1,9-ノナンジオール、ジエチレングリコール、シクロヘキサン-1,4-ジオール、シクロヘキサン-1,4-ジメタノール、ダイマー酸ジオール、TMP、グリセリン、ヘキサントリオール、クオドロールあるいはビスフェノールAのエチレンオキサイド又はプロピレンオキサイド付加物等、また、水や尿素を挙げることができる。

【0020】前記長鎖ポリオールの水酸基価は10~500mg KOH/gが好ましく、より好ましくは50~300mg KOH/gである。長鎖ポリオールの水酸基価が低すぎると、ウレタン基の導入量が減少し、分子間の水素結合によるネットワークが少なくなり、ポリウレタン系樹脂被覆の強靱性や凝集力が減少し好ましくない。また、水酸基価が高すぎると、ポリウレタン系樹脂は硬くなる傾向がある。この長鎖ポリオールの水酸基価は用途により適当に選択する必要があり、耐熱性や凝集エネルギーを高めるには、より水酸基価が高く分子内に

(4)

特開平10-21887

硬化剤との架橋点を多く有する物を用いることが望ましい。

【0021】さらに、導電性金属基材との接着性能を考慮した場合、テレフタル酸やIP等を用いた芳香族系ポリエステルポリオールやAAを用いたポリエステルポリオールが特に好適である。電解槽内での安定性については、長鎖ポリオールとしてポリエステルポリオールより耐加水分解性、耐候性の高いポリカーボネートポリオールを用いるのが有効である。また、絶縁性については、電気抵抗は温度でかなり変化するため、吸湿性、親水性の少ない方がよい。このため、親水性の高い長鎖ポリオールは好ましくない。

【0022】本発明において使用されるポリイソシアネート硬化剤としては、有機ジイソシアネートであってもよいが、例えば、これを分子量62~250のグリコール、トリオールなどと反応させ、一分子当たりの平均官能基数(NCOの数)を2以上としたアダクト体、また、有機ジイソシアネートの重合体やそのポリメリック体も好ましい。本発明においては、有機ジイソシアネートをトリマー化したイソシアヌレート基を含有する平均官能基数2以上のポリイソシアネート硬化剤が特に好適であり、速乾性で、かつ、耐熱性や耐久性に優れた性能が発現できる。

【0023】この有機ジイソシアネートとしては、例えば、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、キシレン-1,4-ジイソシアネート、キシレン-1,3-ジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、2-ニトロジフェニル-4,4'-ジイソシアネート、2,2'-ジフェニルプロパン-4,4'-ジイソシアネート、3,3'-ジメチルジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、4,4'-ジフェニルプロパンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、ナフチレン-1,4-ジイソシアネート、ナフチレン-1,5-ジイソシアネート、3,3'-ジメチルキシジフェニル-4,4'-ジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水添化トリレンジイソシアネート、水添化キシレンジイソシアネート、水添化ジフェニルメタンジイソシアネート、テトラメチルキシレンジイソシアネート等の脂環族ジイソシアネート等が挙げられる。

【0024】ポリイソシアネート硬化剤の具体的な例としては、日本ポリウレタン工業(株)製コロネートL、コロネートHL、コロネートHX、コロネートHK、コロネート2030、コロネート3041、等が挙げられる。活性水素化合物とポリイソシアネート硬化剤との配

合比は、前者の活性水素基と後者のイソシアネート基のモル比 $\text{OH}/\text{NCO}=1.00/0.50\sim 1.00/1.50$ が好ましく、特に $1.00/0.60\sim 1.00/1.40$ が好ましい。ポリイソシアネート硬化剤の使用量が少なすぎると樹脂被覆の耐久性が不十分となり、多すぎると樹脂被覆は柔軟性に欠けたものとなるので、不適当となる。

【0025】次に、本発明におけるポリウレタン系樹脂被覆の形成原料の配合について述べる。本発明においてポリウレタン系樹脂被覆の形成は、長鎖ポリオールを含有する活性水素化合物とポリイソシアネート硬化剤とを混合し、この混合物を電池(単位セル)特に二次電池の外装缶の内面、外面、あるいは内外両面に塗布し、反応、硬化させることによって行うことができる。

【0026】前記の活性水素化合物及びポリイソシアネート硬化剤は常温で液体、固体又は粉状等であってもよく、また、導電性金属と樹脂被覆との接着力と共に絶縁材料としての機能を向上させるため、これらに、必要に応じて、カップリング剤を添加してポリウレタン系樹脂被覆を形成させるのも好ましい。さらに、貯蔵時のゲル化防止の為にエステル・ウレタン交換反応防止剤等のゲル化防止剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、加水分解防止剤、染料、顔料、レベリング剤、難燃剤、粘度調整剤、流れ性改良剤、可塑剤、撹拌剤、充填剤等を加えてもよい。さらに、ポリウレタン系樹脂被覆の形成においてその硬化を早めるために、触媒として、ポリウレタン樹脂の製造において常用される金属触媒やアミン触媒などを併用してもよい。

【0027】次に、本発明において必要に応じて用いられるカップリング剤について述べる。このようなカップリング剤としては、シランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤等が挙げられる。ここで、形成されるポリウレタン系樹脂の固形分100重量部に対するカップリング剤の添加量は、0.05~10.00重量部が好ましく、より好ましくは0.1~5.00重量部である。この添加量は、カップリング剤の外装缶被覆面積と被覆効率等を考慮し、樹脂被覆の接着力を検討した上で算出されたものである。

【0028】シランカップリング剤としては、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランなどのビニルシラン化合物や、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランなどのエポキシシラン化合物や、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-β-アミノエチル-γ-アミノプロピルメチルジメトキシシランなどのアミノシラン化合物や、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシランなどのメルカプトシラン化合物などが挙げられる。

【0029】チタネート系カップリング剤としては、イ

(5)

特開平10-21887

ソプロビルトリイソステアロイルチタネート、イソプロビルトリドデシルベンゼンスルホニルチタネート、イソプロビルトリス(ジオクチルパイロホスフェート)チタネート、テトライソプロビルビス(ジオクチルホスファイト)チタネート、テトラオクチルビス(ジトリデシルホスファイト)チタネート、テトラ(2,2-ジアリルオキシメチル-1-ブチル)ビス(ジトリデシルホスファイト)チタネート、ビス(ジオクチルパイロホスフェート)オキシアセテートチタネート、ビス(ジオクチルパイロホスフェート)エチレンチタネート、イソプロビルトリオクタノイルチタネート、イソプロビルジメタクリルイソステアロイルチタネート、イソプロビルイソステアロイルジアクリルチタネート、イソプロビルトリ(ジオクチルホスフェート)チタネート、イソプロビルトリクミルフェニルチタネート、イソプロビルトリ(N-アミドエチルアミノエチル)チタネート、ジクミルフェニルオキシアセテートチタネート、ジイソステアロイルエチレンチタネート等が挙げられ、具体的には、味の素(株)製のプレニアクトKR TTS、KR 46 B、KR 55、KR 41 B、KR 38 S、KR 1 38 S、KR 238 S、KR 338 X、KR 1 2、KR 44、KR 9 SA、KR 34 S等を好適に用いることができる。

【0030】アルミニウム系カップリング剤としては、アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレート等が挙げられ、具体的な商品としては、味の素(株)製プレニアクトAL-M等を好適に用いることができる。

【0031】本発明において使用される金属外装缶は、ステンレス、銅、アルミニウム、真鍮、鉄等、あるいはこれらにニッケルやコバルト等のメッキが施された導電性金属製のものである。これらのいずれの導電性金属に対しても、本発明におけるポリウレタン系樹脂被覆は十分な接着力を示す。

【0032】絶縁性のポリウレタン系樹脂被覆を電池、特に二次電池の金属外装缶の内面及び／又は外面に形成する具体的方法としては、例えば、任意の有機溶媒に前記の活性水素化合物及びポリイソシアネート硬化剤などを溶解し、乾燥厚0.1～10ミクロン程度の塗膜を作成する方法が、より安価で大量生産に向いている。また、前記のポリウレタン系樹脂被覆を形成するための各原料を混合し、溶融状態もしくは粉粒状態で金属外装缶にコーティングしても構わない。前記有機溶媒としては、例えば、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、エチル-3-エトキシプロピオネート等のグリコールエーテルエステル系溶剤、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶剤、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセ

トン、N-メチルピロリドン、フルフラール等が挙げられる。

【0033】また、予め前記導電性金属の板に前記のポリウレタン系樹脂被覆を形成するための原料混合物を塗布し硬化させておき、その後、この板を必要な形に変形、加工することにより外装缶(その必要部品を含む)を作製することもできる。前記のポリウレタン系樹脂被覆形成原料混合物を塗布後、40～80℃の温度で数時間硬化反応を行うことにより、より速く外装缶の表面に樹脂被覆を形成することができる。

【0034】本発明の絶縁性の金属外装缶は、例えば図1～図3に示すように、正極(1)、負極(2)、セパレーター(3)、電解液などの電池要素を収容するものであるが、単なる外装缶であるよりも正極(1)又は負極(2)を兼ねるものであるのが好ましい。図1は、本発明の一実施形態の二次電池の電極部の構造の一部展開模式図であり、図2は、本発明の一実施形態の単位セル(二次電池)において、巻き込んだ電極部を(内面にポリウレタン樹脂被覆を設けた)外装缶に納めた状態を示す模式図であり、図3は、金属製のセンターピン5を電極部にさし込み、正極端子となるふたにより電解液を封入した状態を示す、本発明の一実施形態の単位セル(二次電池)の模式図である。図1～図3において、(1a)はアルミ端子(正極)であり、(2a)はアルミ端子(負極)であり、(4)は外装缶であり、(5)はセンターピンであり、(6)はふたであり、(7)は電極部である。

【0035】

【発明の効果】以上説明した通り、本発明により、導電性金属材料との接着性、耐溶剤性、耐久性等に優れ、外部と絶縁した金属外装缶、及びそれを用いた電池、特に二次電池を提供することが可能となった。そのため、本発明の電池、特に二次電池は、自己放電による消耗が少なく、大型、大容量とすることが可能となり、電気自動車用や一般家庭用などのより大きな電力を必要とする用途に好適に使用することができる。

【0036】

【実施例】次に、本発明の実施例及び比較例について詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定して解釈されるものではない。特にことわりのない限り、実施例及び比較例中の部及び%はそれぞれ「重量部」及び「重量%」を意味する。

【0037】実施例1～6

ポリエステルジオール(日本ポリウレタン工業(株)製、ニッポラン800、水酸基価296 mg KOH/g)100部に、ポリイソシアネート硬化剤(日本ポリウレタン工業(株)製、コロネートL、イソシアネート基含量=13.2%)を166部添加し、更に固形分20%となるようにメチルエチルケトン/シクロヘキサノン=1/1(重量比)の混合溶媒を添加して混合し、ス

(6)

特開平10-21887

ステンレス板(30mm×120mm)に乾燥厚2~3ミクロンとなるように塗布した。60℃で3時間硬化させて、ポリウレタン樹脂被覆を有する実施例1のテストピースを作製した。以下同様にして、表1及び表2に示す各原料を使用して、ポリウレタン樹脂被覆を有する各テストピースを作製した。なお、実施例2と実施例6のポリエステルジオールの構成原料はIP/AA/TMP/BGであり、実施例3のポリカーボネートジオールはヘキサングリコールを使用して得られたポリカーボネートジオールであり、実施例4のポリエーテルジオールはPEGであり、そして実施例5のポリエステルジオールはニッポラン800である。

【0038】実施例7~14

ポリエステルジオール(日本ポリウレタン工業(株)製、ニッポラン800、水酸基価296mg KOH/g)100部に、ポリイソシアネート硬化剤(日本ポリウレタン工業(株)製、コロネートL、イソシアネート基含量=13.2%)166部とアミノシランカップリング剤(日本ユニカー(株)製、A-1100)1.0部を添加し、更に固形分20%となるようにメチルエチルケトン/シクロヘキサノン=1/1(重量比)の混合溶媒を添加して混合し、ステンレス板(30mm×120mm)に乾燥厚2~3ミクロンとなるように塗布した。60℃で3時間硬化させて、ポリウレタン樹脂被覆を有する実施例7のテストピースを作製した。以下同様にして、表2~表4に示す各原料を使用して、ポリウレタン樹脂被覆を有する各テストピースを作製した。なお、実施例8と実施例14のポリエステルジオールの構成原料はIP/AA/TMP/BGであり、実施例9のポリカーボネートジオールはヘキサングリコールを使用して得られたポリカーボネートジオールであり、実施例10のポリエーテルジオールはPEGであり、そして実施例11~13のポリエステルジオールはニッポラン800である。

【0039】比較例1

塩化ビニルデン含有率約90%の塩化ビニルデン・アクリル酸共重合体に固形分20%となるようにメチルエチルケトン/シクロヘキサノン=1/1(重量比)の混合溶媒を添加して混合し、前記ステンレス板に乾燥厚2~3ミクロンとなるように塗布した。60℃で3時間硬化させて、塩化ビニルデン・アクリル酸共重合体被覆を有する比較例1のテストピースを作製した。

【0040】比較例2

塩化ビニル・酢酸ビニル・ビニルアルコール共重合体(水酸基価250mg KOH/g)100部に、ポリイソシアネート硬化剤(日本ポリウレタン工業(株)製、コロネートL、イソシアネート基含量=13.2%)を

140部添加し、更に固形分20%となるようにメチルエチルケトン/シクロヘキサノン=1/1(重量比)の混合溶媒を添加して混合し、前記ステンレス板に乾燥厚2~3ミクロンとなるように塗布した。60℃で3時間硬化させて、樹脂被覆を有する比較例2のテストピースを作製した。

【0041】性能試験

前記の各テストピースについて、以下の各性能を測定した。これらの結果をまとめて表1~表4に示す。

[接着性(1)] テストピースの樹脂被覆面について、接着テープにより剥離試験を行い、以下の基準に従い目視で評価した。

評価基準

○: 剥離なし

×: 一部剥離

【0042】[接着性(2): 電解液又は溶媒含浸後の接着性]

テストピースを電解液: プロピレンカーボネート/DEC/LiBF₄に含浸し、常温で1ヶ月後に接着性評価を行った。また同様にして、樹脂溶解溶媒: N-メチルピロリドンに含浸し、常温で1ヶ月後に接着性評価を行った。

評価基準

○: 剥離なし

△: 一部剥離

×: ほぼ完全に剥離

【0043】[絶縁性] テストピースについて、抵抗測定器(横河ヒューレットパッカード(株)製16068A、4329A)を使用して、ドライルーム(25℃、50%RH)中で印加電圧100Vで直流における電気抵抗を測定した。また同様の条件で、電解液に浸した場合についても電気抵抗を測定した。これらの測定結果を以下の基準に従って評価した。

評価基準

○: 絶縁性良好(測定不能、オーバーレンジ)

×: 絶縁性不良(電気抵抗値100MΩ以下)

【0044】[耐久性]

テストピースを電解液: プロピレンカーボネート/DEC/LiBF₄に含浸し、40℃、湿度80%の条件で1ヶ月後、及び3ヶ月後の剥離状態と電気抵抗を測定した。これらの測定結果を以下の基準に従って評価した。

評価基準

○: 剥離なし、絶縁良好

×: 剥離発生、絶縁不良

【0045】

【表1】

(7)

特開平10-21887

	実 施 例			
	1	2	3	4
長鎖ポリオール 種類	ポリエステル ジオール	ポリエステル ジオール	ポリカーボネ ートジオール	ポリエーテル ジオール
使用量 (部)	100	100	100	100
水酸基価 (mgKOH/g)	296	166	120	109
ポリイソシアネート 硬化剤 種類				
使用量 (部)	コロネートL 166	コロネートL 94	コロネートL 67	コロネートL 63
接着性 (1)	○	○	○	○
接着性 (2) 電解液 樹脂溶解溶媒	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○
絶縁性 ドライルーム 電解液	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○
耐久性 1ヶ月 3ヶ月	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○

【0046】

【表2】

	実 施 例			
	5	6	7	8
長鎖ポリオール 種類	ポリエステル ジオール	ポリエステル ジオール	ポリエステル ジオール	ポリエステル ジオール
使用量 (部)	100	100	100	100
水酸基価 (mgKOH/g)	296	166	296	166
ポリイソシアネート 硬化剤 種類				
使用量 (部)	コロネートHX 106	コロネートHX 60	コロネートL 166	コロネートL 94
カップリング剤 種類			A-1100	A-1100
使用量 (部)			1.0	1.0
接着性 (1)	○	○	○	○
接着性 (2) 電解液 樹脂溶解溶媒	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○
絶縁性 ドライルーム 電解液	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○
耐久性 1ヶ月 3ヶ月	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○

【0047】

【表3】

(8)

特開平10-21887

	実 施 例			
	9	10	11	12
長鎖ポリオール 種類	ポリカーボネ ートジオール	ポリエーテル ジオール	ポリエステル ジオール	ポリエステル ジオール
使用量 (部)	100	100	100	100
水酸基価 (mgKOH/g)	120	109	296	296
ポリイソシアネート 硬化剤 種類	コロネートL	コロネートL	コロネートHX	コロネートHX
使用量 (部)	67	63	105	105
カップリング剤 種類	A-1100	A-1100	A-1100	KR
使用量 (部)	1.0	1.0	1.0	1.0
接着性 (1)	○	○	○	○
接着性 (2) 電解液 樹脂溶解溶媒	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○
絶縁性 ドライルーム 電解液	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○
耐久性 1ヶ月 3ヶ月	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○

【0048】

【表4】

(9)

特開平10-21887

	実 施 例		比 較 例	
	13	14	1	2
長鎖ポリオール 種類	ポリエステル ジオール	ポリエステル ジオール	ポリ塩化ビニリ デン・アクリル 酸共重合体	塩化ビニル・酢酸 ビニル・ビニルア ルコール共重合体
使用量 (部) 水酸基価 (mgKOH/g)	100 296	100 166		100 250
ポリイソシア ネート硬化剤 種類				
使用量 (部)	コロネートHX 105	コロネートRX 60		コロネートL 140
カップリング剤 種類				
使用量 (部)	AL-M 1.0	A-1100 1.0		
接着性 (1)	○	○	×	○
接着性 (2) 電解液 樹脂溶解溶媒	○ ○	○ ○	×	×
絶縁性 ドライルーム 電解液	○ ○	○ ○	○ ×	○ ×
耐久性 1ヶ月 3ヶ月	○ ○	○ ○	×	×

【0049】表1～表4の結果から、本発明により電池の保存安定性が大きく改善され、これにより単位セル（電池）の大型化が可能であることが明らかである。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施形態の、二次電池の電極部の構造を表わす一部展開模式図である。

【図2】 本発明の一実施形態の単位セル（二次電池）において、巻き込んだ電極部を（内面にポリウレタン樹脂被覆を設けた）外装缶に納めた状態を示す模式図である。

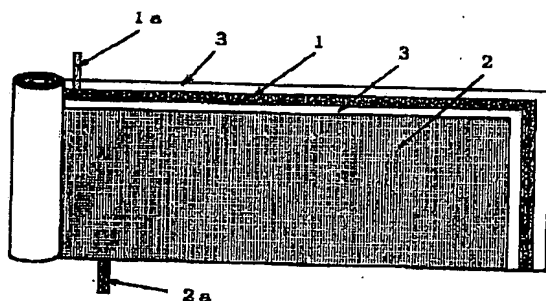
【図3】 金属製のセンターピンを電極部にさし込み、正極端子となるふたにより電解液を封入した状態を示

す、本発明の一実施形態の単位セル（二次電池）の模式図である。

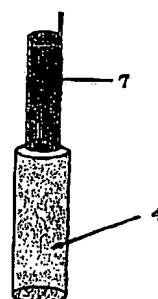
【符号の説明】

- 1：正極
- 1a：アルミ端子（正極）
- 2：負極
- 2a：アルミ端子（負極）
- 3：セパレーター
- 4：外装缶
- 5：センターピン
- 6：ふた
- 7：電極部

【図1】



【図2】



【図3】

